

УДК 532.536.

Алехин А.Д.¹, Билоус О.И.², Рудников Е.Г.¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко Просп. Глушкова 4, физический факультет, 03022, Киев, Украина. E-mail: alekhin@univ.kiev.ua

²Аэрокосмический институт НАУ, пр. Космонавта Комарова, 1, Киев, Украина, 02058, E-mail: o_bilous@ua.fm

Роль критического фактора сжимаемости в уравнении состояния критического флюида

На основе литературных данных PVT-измерений, амплитуды уравнений критической изотермы $D_0(Z_k)$, критической изохоры $\Gamma_0(Z_k)$, границы раздела фаз $B_0(Z_k)$ выражены через критический фактор сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / RT_k$. Установлена связь этих амплитуд с амплитудами a и k линейной модели системы параметрических масштабных уравнений состояния вещества вблизи критической точки. Полученные соотношения $a(Z_k)$, $k(Z_k)$ позволяют на основании линейной модели системы параметрических уравнений состояния вещества рассчитать термические характеристики ряда молекулярных жидкостей вблизи критической точки.

Ключевые слова: критическая точка, параметрические масштабные уравнения состояния, фактор сжимаемости, критические показатели, предельные критические направления.

В настоящее время не ослабевают интерес к определению параметров уравнения состояния вещества в близкой окрестности критической точки (КТ). Такими параметрами являются величины амплитуд Γ_0 , D_0 , B_0 и критические показатели уравнений состояния вещества [1, 2] вдоль предельных критических термодинамических направлений: критической изохоры $(\Delta\mu = (\mu - \mu_k) / \mu_k \ll [t = (T - T_k) / T_k]^{\beta\delta})$.

$$\Delta\rho = \frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = \Gamma_0 \Delta\mu \cdot t^{-\gamma}; \quad (1)$$

критической изотермы ($t \rightarrow 0$)

$$\Delta\rho = D_0 \Delta\mu^{\frac{1}{\delta}}; \quad (2)$$

границы раздела фаз ($t < 0$)

$$\Delta\rho = B_0 |t|^{\beta}. \quad (3)$$

Здесь ρ_k , T_k , μ_k – критические значения плотности, температуры, химического потенциала; γ , β , δ – критические показатели флуктуационной теории фазовых переходов ФТФП [1].

Уравнение состояния вещества в общем виде, которое описывает все близкое окружение КТ, представляется в параметрической форме [3, 4]

$$h = \Delta\mu = ar^{\beta\delta}\theta(1 - \theta^2); \quad t = r(1 - b^2\theta^2); \quad \phi = \Delta\rho = kr^{\beta}\theta; \quad (4)$$

$$\frac{d\phi}{dh} = \frac{d\rho}{d\mu} = \frac{k}{a} r^{-\gamma} [1 + (2\gamma b^2 - 3)\theta^2]^{-1}.$$

Здесь $b^2 = (\gamma - 2\beta) / \gamma(1 - 2\beta) = (\delta - 3) / (\delta - 1)(1 - 2\beta)$ – универсальная постоянная, связанная с критическими показателями ФТФП [1].

В уравнениях (1)-(4) амплитуды Γ_0 , D_0 , B_0 , a и k зависят от индивидуальных характеристик исследуемых веществ. Согласно ФТФП [1, 2], параметрами уравнения состояния (1)-(4) являются также и величины критических показателей: γ , β , δ и др.

С точки зрения авторов, необходимость в более точном определении величин параметров Γ_0 , D_0 , B_0 , a и k связана с перспективами практического использования уникальных свойств вещества в критическом состоянии – критического флюида (КФ) в новейших современных технологиях [5-7]. Спектр этих технологий весьма широк: от разнообразных критических экстракций и качественно-го улучшения технологии добычи и переработки нефти до получения новых альтернативных видов топлива и очищения окружающей среды от химического, бактериологического, радиоактивного заражения, получение наночастиц с наперед заданными свойствами, smart materials, при расчетах параметров турбин, в холодильной технике, разработке ракетных топлив и многое другое.

Как правило, прикладное использование особенностей реального сверхкритического и докритического флюида относится к области за пределами флуктуационной области. С точки зрения авторов, главным образом, вследствие трудности попадания внутрь флуктуационной области на практике и отсутствием мотивации для этого. В то же время, экстремальные свойства вещества внутри флуктуационной критической области гораздо более выражены. Согласно ФТФП [1, 2] и экспериментальным данным [8], при подходе к КТ многие свойства системы характеризуются сингулярным поведением: сжимаемость, теплоемкость, теплопроводность, радиус корреляции [1, 2, 8] аномально возрастают. В связи с этим можно предположить, что в будущем эти уникальные свойства КФ в близкой критической окрестности КТ [9] в будущем найдут своё практическое применение.

Актуальным остается интерес к более точному определению величин амплитуд уравнений состояний вещества (1)-(4) и критических показателей ФТФП [1]. В рамках этого направления исследований в работах [11-13] был предложен качественно новый феноменологический метод расчета величин критических показателей ФТФП [1, 2]. На основе введения малых параметров в уравнения ФТФП были предложены два новых уравнения, связывающие между собой критические показатели ν и ξ температурной и полевой зависимости радиуса корреляции ($R_c \sim t^{-\nu}$, $R_c \sim \Delta\mu^{-\xi}$)

$$\nu^2 = \xi, \quad \xi - \beta = \frac{1}{15}, \quad (5)$$

На основании этих уравнений найдены величины критических показателей радиусов корреляции $\nu = 0.636 \pm 0.005$ и $\xi = 0.405 \pm 0.005$.

С помощью (5) и шести уравнений ФТФП [1, 2] найдены величины остальных критических показателей: уравнений состояния вещества (1)-(3) – $\delta = 4.63 \pm 0.004$, $\gamma = 1.23 \pm 0.001$, $\beta = 0.338 \pm 0.003$; температурных и полевых

зависимостей теплоемкости $C_v \sim t^{-\alpha_t}$ ($\alpha_t = 0.09 \pm 0.001$) и $C_v \sim \Delta\mu^{-\alpha_\mu}$ ($\alpha_\mu = 0.0058 \pm 0.001$); корреляционной функции $G(r) \sim 1/r^{1+\eta}$ ($\eta = 0.062 \pm 0.006$).

Как видно, величины этих критических показателей близки к их значениям, полученным на основе методов ренормгрупповых преобразований, ε -разложений и др. [1, 2]. В работах [10, 11] показано, что ошибка их расчета составляет величину менее 1%, что значительно меньше ошибок современных экспериментов [8] или теоретических модельных подходов [1, 2].

Проблемы построения уравнения состояния в близкой окрестности критической точки рассмотрены в [11-14]. В научной литературе широко обсуждаются вопросы, связанные с ролью безразмерной неуниверсальной величины - фактора сжимаемости при построении уравнений состояния вещества в широкой области термодинамических параметров [15-17]. Из обзоров последних лет, посвященных прогнозу термодинамических параметров, можно указать [18-20]. Прогноз свойств вещества в узкой флуктуационной окрестности критической точки, как и ранее, остается [18] наиболее проблемным.

Следует отметить, что в фундаментальном отношении, исследования близкой окрестности критических точек остаются актуальными в связи с исследованием особенных свойств скейлинговых уравнений состояния жидкостей, имеющих определенные качественные отличия от уравнений состояния трехмерной модели Изинга [8]. Например, термические уравнения состояния трехмерной модели Изинга пригодны для количественного описания жидкостей во флуктуационной окрестности критической точки [21]. В то же время, одним из существенных отличий в поведении молекулярных жидкостей является качественное отличие в поведении калорических величин, например неизмеряемой величины - энтропии: для симметричной модели Изинга скачок энтропии на кривой сосуществования отсутствует [2], а температурная зависимость этой величины вдоль кривой сосуществования *во флуктуационной области* определяется критическим индексом $(1-\alpha)$. Но для молекулярных жидкостей этот вывод не может даже качественно быть перенесен на уравнение кривой сосуществования [8] и не может определять вид соответствующих масштабных функций калорических величин. Уравнение кривой сосуществования для энтропии можно получить с использованием соотношения Клапейрона-Клаузиуса, для критической изотермы и критической изохоры можно применить идеи алгебры флуктуирующих величин [1].

Отмечая актуальность исследований термических и калорических величин в близкой окрестности критической точки, в данной работе рассмотрено асимптотическое поведение механических величин плотности и сжимаемости вблизи критической точки жидкость-пар молекулярных жидкостей. Поскольку критические значения фактора сжимаемости измерены либо оценены для большого количества веществ [22], такие исследования должны обеспечить возможность первичного прогноза уравнений кривой сосуществования, критической изотермы, критической изохоры и их дальнейших следствий для флуктуационной критической области.

Как правило, разные авторы при определении критических амплитуд используют в своих работах отличающиеся значения критических показателей. С точки зрения авторов, в этих условиях сравнивать между собой критические амплитуды не совсем корректно. Использование одних и тех же фиксированных величин критических показателей [10] ФТФП для жидкостей, которые относятся к классу универсальности 3-мерной модели Изинга [1, 2], позволяет более обоснованно и с меньшей систематической ошибкой рассчитать амплитуды Γ_0, D_0, B_0 асимптотических уравнений состояния вещества (1)-(3).

Ранее в работах [21, 23, 24] это дало возможность определить величину амплитуды B_0 уравнения (3) широкого класса диэлектрических жидкостей и связать их с критическим фактором сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / RT_k$. Эти данные $B_0(Z_k)$ представлены в таб. 1 и на рис.1. В этих работах показано также, что амплитуда $B_0(Z_k)$ принимает нулевое значение при факторе сжимаемости $Z_k = 0.5$. Исходя из этого результата величина амплитуды $B_0(Z_k)$ была выражена простым линейным соотношением

$$B_0(Z_k^*) = 3.935Z_k^*, \quad (6)$$

где $Z_k^* = \frac{0.5 - Z_k}{0.5}$ – относительное значение фактора сжимаемости вещества Z_k .

В настоящей работе на основе экспериментальных данных PVT - измерений широкого класса жидкостей [25-33], используя величины критических показателей [10], определены величины амплитуд Γ_0, D_0 уравнений (1) и (2). Их значения представлены в таблице 1.

Необходимо отметить, что ошибки определения величин амплитуд $D_0(Z_k)$, критической изотермы (2) значительно превышают ошибки определения амплитуд $B_0(Z_k)$ уравнения кривой сосуществования жидкость-пар (3).

Это связано с большими сложностями проведения PVT -измерений $\Delta\rho(\Delta P)$ в близкой окрестности КТ в области параметров $\Delta P = \frac{P - P_k}{P_k} < 10^{-3}$, $\Delta\rho < 10^{-2}$, $t < 10^{-4} \div 10^{-5}$. Поэтому таких экспериментальных исследований полевых зависимостей $\Delta\rho(\Delta P)$ вблизи критической температуры вещества значительно меньше, чем температурных исследований уравнения кривой сосуществования

Таблица 1

Вещество	Z_k	$Z_k^* = \frac{0.5 - Z_k}{0.5}$	B_0	D_0	Γ_0	a	k
Метанол	0.224	0.552	2.16	0.89	0.059	27.1	1.57
Вода	0.229	0.542	2.12	0.88	0.059	26.5	1.54
Гептан	0.263	0.474	1.93	0.77	0.058	24.1	1.41
Бензол	0.271	0.458	1.91	0.77	0.057	23.9	1.39
СО ₀	0.274	0.452	1.87	0.77	0.056	23.4	1.36
Этан	0.285	0.430	1.78	0.76	0.054	22.4	1.30
Ксенон	0.288	0.424	1.78	0.64	0.058	22.3	1.30
Аргон	0.291	0.418	1.77	0.64	0.057	22.1	1.28
Кислород	0.292	0.416	1.77	0.64	0.054	22.0	1.28

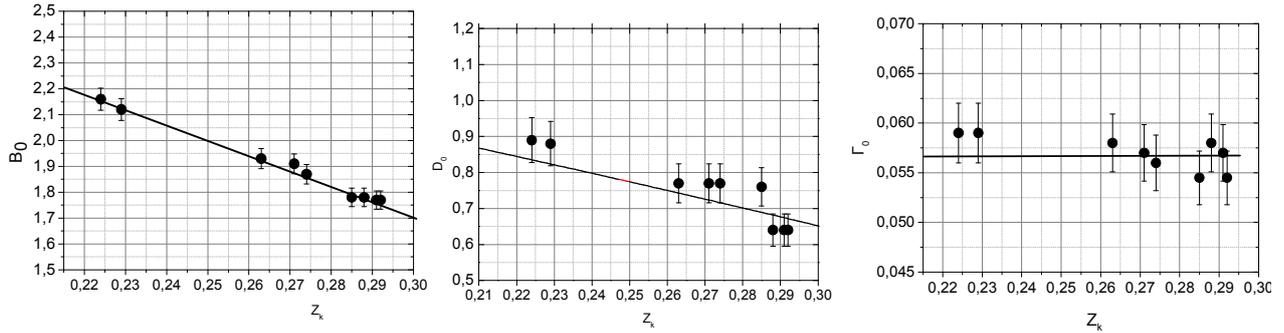


Рис. 1. Зависимость амплитуды B_0 уравнения кривой сосуществования (3) от критического фактора сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / RT_k$.

Рис. 2. Зависимость амплитуды D_0 уравнения состояния (2) от фактора сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / RT_k$.

Рис. 3. Зависимость амплитуды Γ_0 уравнения состояния (1) от фактора сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / RT_k$.

жидкость-газ $\Delta\rho(t)$. Анализ существующих экспериментальных данных PVT -измерений [25-33] в близкой окрестности КТ показывает, что при использовании в этих исследованиях различных значений критических показателей $\delta = 4.2 \div 5$ для различных жидкостей реальная ошибка определения амплитуды $D_0(Z_k)$ составляет величину порядка $(5 \div 10)\%$. Такой же реальной ошибкой характеризуется и величина амплитуды $\Gamma_0(Z_k)$ сжимаемости вещества (1) при использовании различных значений критического показателя ($\gamma = 1.1 \div 1.3$).

Зависимости величин амплитуд $B_0(Z_k)$, $\Gamma_0(Z_k)$, $D_0(Z_k)$ уравнений (1)-(3) от фактора сжимаемости Z_k , показаны на рис. 1-3.

Как видно из рис.2, по аналогии с линейным поведением $B_0(Z_k)$ (рис.1) [21, 23,24], в пределах указанных ошибок зависимость величин $D_0(Z_k)$ также можно признать близкой к линейной. В то же время из рис.3 следует, что в пределах ошибок эксперимента амплитуда сжимаемости $\Gamma_0(Z_k)$ (1) практически не зависит от фактора сжимаемости вещества Z_k . То есть можно считать, что амплитуда Γ_0 практически остается постоянной величиной при всех значениях Z_k .

Определим теперь связь амплитуд $B_0(Z_k)$, $D_0(Z_k)$, $\Gamma_0(Z_k)$ уравнений (1)-(3) с амплитудами a и k параметрического уравнения состояния вещества (4). С этой целью для всех анализируемых веществ использованы в (4) значения критических показателей $\gamma = 1.23 \pm 0.005$; $\beta = 0.338 \pm 0.003$; $\delta = 4.63 \pm 0.01$ [10] и величина параметра $b^2 = 1.39 \pm 0.01$ (4). При этом использованы также величины параметра θ уравнения (4) вдоль направлений: критической изохоры – $\theta = 0$; критической изотермы – $\theta = b^{-1}$; границы раздела фаз – $|\theta| = 1$. Тогда, исходя из вида соотношений (1) - (4), будет найдена взаимосвязь амплитуд уравнений (1)-(3) с амплитудами a и k уравнения (4) параметрического скейлинга [3, 4]. Полученные результаты показаны на рис.4, 5 и в таблице 1.

На основе (3) и (4) связь амплитуд $k(Z_k)$ и $B_0(Z_k)$ представляется в виде

$$k(Z_k) = (b^2 - 1)^\beta B_0(Z_k) = 0.727 B_0(Z_k) = 2.86 \times Z_k^*, \quad (7)$$

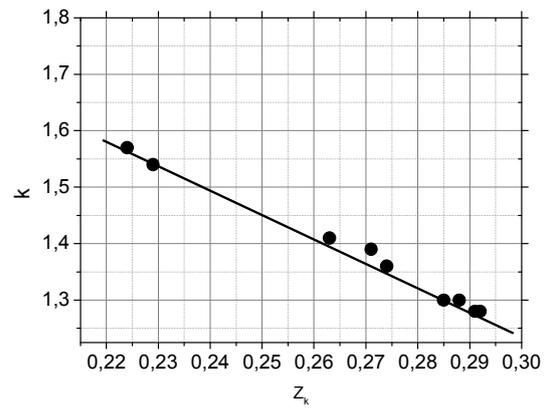
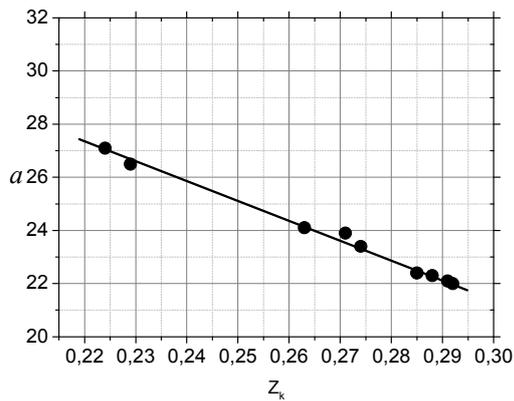


Рис. 4. Зависимость амплитуды a уравнения (4) от критического фактора сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / (RT_k)$.

Рис. 5. Зависимость амплитуды k уравнения (4) от фактора сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / (RT_k)$.

Из (7) следует прямая линейная связь амплитуды $k(Z_k)$ с фактором относительной сжимаемости вещества Z_k^* . Из (7) также следует, что отношение амплитуд $k(Z_k)/B_0(Z_k) = (b^2 - 1)^B = 0.727$ является универсальной постоянной, которая зависит только от величин критических показателей ФТФП [1, 2].

Учитывая практически одинаковые значения амплитуд сжимаемости $\Gamma_0(Z_k)$ для всех анализируемых веществ (табл.1, рис.3), находим величину отношения амплитуд параметрического скейлинга [3, 4]

$$\Gamma_0 = \frac{k(Z_k)}{a(Z_k)_0} = 0.055 \pm 0.005 \approx const. \quad (8)$$

Из соотношений (7) и (8) также следует линейная зависимость амплитуды $a(Z_k)$ от фактора относительной сжимаемости вещества Z_k^* (6),

$$a(Z_k) = 12.5 B_0(Z_k) = 49.2 Z_k^*. \quad (9)$$

На основе (2) и (4) определена также связь амплитуд $D_0(Z_k)$ с амплитудами $a(Z_k)$ и $k(Z_k)$ параметрического уравнения состояния вещества (4):

$$D_0(Z_k) = \left[b^{(\delta-1)} (1 - b^{-2}) \right] \frac{k(Z_k)}{[a(Z_k)]^{\frac{1}{\delta}}}, \quad (10)$$

Подстановкой (7) и (9) в (10) найдена зависимость критической амплитуды $D_0(Z_k)$ от фактора сжимаемости вещества Z_k^* :

$$D_0(Z_k^*) = 0.427 [B_0(Z_k)]^{\frac{\delta-1}{\delta}} = 1.25 (Z_k^*)^{\frac{\delta-1}{\delta}}. \quad (11)$$

Как видно из (11), амплитуда критической изотермы $D_0(Z_k)$ является степенной функцией амплитуды $B_0(Z_k)$ и фактора относительной сжимаемости вещества Z_k^* (6).

Полученная взаимосвязь (6)-(11) амплитуд Γ_0 , D_0 , B_0 , a , k уравнений (1)-(4) полностью согласуется с известным соотношением параметрического скейлинга [3, 4]

$$\frac{\Gamma_0 B_0^{\delta-1}}{D_0^\delta} = \frac{b^{\delta-3}}{(b^2-1)^{\gamma-1}} = 1.63. \quad (12)$$

Таким образом, на основе проведенных исследований впервые найдены численные значения амплитуд $a(Z_k^*)$ и $k(Z_k^*)$ параметрического скейлинга [3, 4], выраженные через фактор сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / (RT_k)$. Проведенные расчеты позволяют определить такие важные характеристики критического флюида как температурные и полевые зависимости радиуса корреляции

$R_c(\Delta\mu, t) = \left(A^{-1} \frac{d\rho}{d\mu} \right)^{\frac{1}{2-\eta}}$ и флуктуационной части термодинамического потенциала $F_\phi = C_0 \cdot R_c^{-3}(\Delta\mu, t)$, ($C_0 \approx 10^{-22} \text{ см}^3$) [1, 2] во всей флуктуационной области вблизи КТ.

На основе вида флуктуационной части термодинамического потенциала $F_\phi = C_0 \cdot R_c^{-3}(\Delta\mu, t)$, используя найденные величины амплитуд $a(Z_k)$ и $k(Z_k)$,

можно рассчитать термические: $\left(\Delta\rho = \frac{dF_\phi}{d\mu}; \frac{d\rho}{d\mu} = \frac{d^2 F_\phi}{d\mu^2} \right)$ и калорические

$\left(\Delta S = \frac{dF_\phi}{dt}; C_V = \frac{d^2 F_\phi}{dt^2} \right)$ характеристики широкого класса диэлектрических ве-

ществ ($Z_k = 0.2 \div 0.3$) в близкой окрестности КТ ($\Delta P < 10^{-3}$, $\Delta\rho < 10^{-2}$, $t < 10^{-4} \div 10^5$), где проведение прецизионных экспериментов существенно затруднено.

Полученные результаты могут быть использованы при для прогноза свойств жидкостей в асимптотической области при известном факторе сжимаемости [22], а в среднесрочной и долгосрочной перспективе, могут быть использованы при выборе условий практического применения наиболее экстремальных, сингулярных свойств критического, а не только сверх- и до-критического флюида, в промышленных технологиях.

Литература:

1. Паташинский А.З., Покровский В.А. Флуктуационная теория фазовых переходов. – Москва: Наука, 1982
2. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления / Пер. с англ. М.: Мир, 1973. – 419 с.
3. Schofield P. Parametric representation of the equation of state near a critical point // Phys. Rev. Lett. – 1969. – V.22. № 12. – P.606.
4. Schofield P., Lister J.D., Ho J.T. Correlation between critical coefficients and critical exponents // Phys. Rev. Lett. – 1969. – Vol. 23. – P.1098-1103.
5. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – Москва, 2008. – Т.3, № 2. – С.1- 101.
6. Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я. Образование наночастиц Al_2O_3 при окислении алюминия водой при суб- и сверхкритичес-

- ких параметрах // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика.* – Москва, 2010. – Т.5, № 1. – С. 12-25.
7. *Горбатый Ю.Э., Бондаренко Г.В.* Сверхкритическое состояние воды // *Сверхкритические флюиды: Теория и Практика.* – Москва, 2007. – Т.2, № 2. – С.5-19.
 8. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 280 с.
 9. *Алехин А.Д.* Сверхкритический флюид в поле гравитации Земли // *Мониторинг. Наука и технологии.* – 2011. – № 1(6). – С. 69-78.
 10. *Alekhin A.D.* Critical indexes for systems of different space dimensionality // *Journal of Molecular Liquids.* – 2005. – 120. – P.43-45.
 11. *Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И.* Критическое состояние чистых веществ. Киев: Изд. Киевского университета, 1961. – 40 с.
 12. *Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М.* Критичні явища в неоднорідних системах. – Навчальний посібник. – К.: КНУ 1999. – 89 с.
 13. *Иванов Д.Ю.* Критическое поведение неидеализированных систем. М. Физматлит. – 2003. – 248 с.
 14. *Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В.* Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. Москва. Энергоатомиздат. 1990. – 193 с.
 15. *Филиппов Л.П.* Подобие свойств веществ. Использование теории термодинамического подобия для описания свойств веществ. – Издательство Московского университета, 1978. – 257 с.
 16. *Kostrowicka Wyczalkowska A., Sengers J.V., Anisimov M.A.* Critical fluctuations and the equation of state of Van der Waals // *Physica A*, 2004. – 334. – P. 482-512.
 17. *Rogankov Vitaly, Levchenko Valeriy I.* Global asymmetry of fluids and local singularity in the diameter of the coexistence curve // *Phys. Rev*, 2013, E. – Vol. 87, 052141. – P. 1-13
 18. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, ninth ed. 2019, 5293 P., ISBN: 978-0-07-183409-4
 19. *Kleiber Michael* Process Engineering, second ed. 2020, 478 P. ISBN 978-3-11-065764-7
 20. *Saggion A., Faraldo R., Pierno M.* Thermodynamics. Fundamental Principles and Applications. 2019. 444 P. ISBN 978-3-030-26975-3
 21. *Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г.* Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. – Киев: Политехника, 2013, 402 с.
 22. *Yaws Carl L.* Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons, second ed, 2014. – 991 p.
 23. *Алехин А.Д., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г.* Уравнение кривой сосуществования алканов вблизи критической температуры на основе модели ван-дер-Ваальса // *Журнал Физической Химии*, 2011. – № 4. – С. 613–617.
 24. *Alekhin A.D., Abdikarimov B. Zh., Rudnikov E.G., Kovalchuk V.I.* Extended equation for the coexistence curve of molecular liquids in the vicinity of a

- critical point // Russian Journal of Physical Chemistry 2017. – A 91. – P. 1401–1407.
25. *Span R., Wagner W.* A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. – 25, 6. – P. 1509-1596.
 26. *Younglove, B.A.* Thermophysical Properties of Fluids. I. Argon, Ethylene, Parahydrogen, Nitrogen, Nitrogen Trifluoride, and Oxygen. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1982. – Vol. 11, Suppl. 1. – P. 1-11.
 27. *Wagner W., Pruss A.* The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. – 31, 2. – P. 387-535.
 28. *Span, R. and Wagner, W.* Equations of State for Technical Applications. II. Results for Nonpolar Fluids // Int. J. Thermophys., 2003. – 24(1). – P. 41-109.
 29. *Span, R. and Wagner, W.* Equations of State for Technical Applications. III. Results for Polar Fluids // Int. J. Thermophys., 2003. – 24(1). P. 111-162.
 30. *Sun, L. and Ely, J.F.,* Universal equation of state for engineering application: Algorithm and application to non-polar and polar fluids // Fluid Phase Equilib. 2004. – 222-223. – P. 107-118.
 31. *Buecker, D. and Wagner, W.* A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data, 2006. – 35(1). – P. 205-266.
 32. *Lemmon, E.W. and Span, R.,* Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids // J. Chem. Eng. Data, 2006. – 51. – P. 785-850.
 33. *Thol Monika, Lemmon Eric W., Span Roland* Equation of state for benzene for temperatures from the melting line up to 725K with pressures up to 500MPa // High Temperatures-High Pressures, 2010. – Vol. 41. – P. 81–98.

Альо́хін О.Д., Білоус О.І., Рудніков Є.Г.
Роль критичного фактора стисливості у рівнянні
стану критичного флюїда

АНОТАЦІЯ

У роботі за даними методів світлорозсіяння, рефрактометричного представлений короткий огляд результатів досліджень гравітаційного ефекту в неоднорідному речовині в критичному стані - критичного флюїду. На основі цих даних проаналізовано польову-висотну асиметрію різних властивостей неоднорідної речовини: параметра порядку $\Delta\rho(z)$, інтенсивності розсіяного світла $I(z)$, градієнта густини $d\rho(z)/dz$ речовини. Показано, що польова-висотна асиметрія інтенсивності розсіяного світла $I(z) \sim d\rho/d\mu(h)$ та градієнта густини $d\rho(z)/dz \sim d\rho/dh(h)$ речовини є діаметрально протилежними. Різна висотна асиметрія цих величин $d\rho(z)/dz \sim d\rho/dh(h)$ та $I(z) \sim d\rho/d\mu(h)$ пояснюється в роботі висотної асиметрією похідної хімічного потенціалу $d\mu/dh$, а отже - висотною асиметрією хімічного потенціалу $\Delta\mu(h) \gg h$ у зовнішньому полі h .

При цьому при однакових полях $|h| \sim |z|$ в більш щільній фазі ($h < 0$, $\rho > \rho_c$) висотна зміна хімічного потенціалу менше, ніж у розрідженій фазі. Тоді з висотної асиметрії

стисливості $d\rho/d\mu(h<0) > d\rho/d\mu(h>0)$ слідує протилежна висотна асиметрія градієнта густини речовини $d\rho/dh(h<0) < d\rho/dh(h>0)$,

До теперішнього часу фізичний механізм висотної асиметрії гравітаційного ефекту не був досліджений. У зв'язку з цим, в даній роботі механізм утворення висотної асиметрії хімічного потенціалу пропонується якісно пов'язати із кінетичними характеристиками неоднорідного критичного флюїду: коефіцієнтами дифузії $D(h)$ й в'язкості $\eta(h)$, при переході однорідної перемішаної системи в рівноважний неоднорідний стан – процес встановлення рівноважного гравітаційного ефекту.

Для цього у роботі розглянуто комірку високого тиску висотою L , з критичної густиною її заповнення речовиною. Після перемішування комірки при переході системи в стан рівноваги під дією поля гравітації Землі h почнеться перенос молекул речовини з верхньої частини камери в нижню. Виходячи з нерівностей для коефіцієнтів в'язкості $\eta_1(\rho < \rho_k) < \eta_2(\rho > \rho_k)$ та дифузії $D_2(\rho > \rho_k) < D_1(\rho < \rho_k)$ швидкість руху молекул неоднорідної речовини вертикально униз $v_1(\rho < \rho_k)$ буде перевищувати швидкість $v_2(\rho > \rho_k)$ у нижній частині камери ($v_1(\rho < \rho_k) > v_2(\rho > \rho_k)$). На основі цього зроблено висновок, що величина параметра порядку у верхній частині камери $|\Delta\rho_v| = |\rho_v - \rho_k|/\rho_k$ буде перевищувати цю величину $|\Delta\rho_n| = |\rho_n - \rho_k|/\rho_k$ у нижній частині камери ($|\Delta\rho_v| > |\Delta\rho_n|$). Показано, що при критичному заповненні системи речовиною $\rho = \rho_k$ при критичній температурі речовини T_c рівень $z=0$ з критичною густиною речовини реалізується вище середини зразка з неоднорідним речовиною. Проаналізована у роботі висотна асиметрія гравітаційного ефекту $d\rho/dh(h<0) < d\rho/dh(h>0)$ у навколочитичному стані речовини підтверджується усіма експериментальними даними гравітаційного ефекту, отриманими оптичними методами рефрактометрії, а також літературними даними.

Alekhin A.D., Bilous O.I., Rudnikov Ye.G.
The role of the critical compressibility factor
in the equation of state for the critical fluid

SUMMARY

Based on the literature data of PVT measurements, the amplitudes of the equations of the critical isotherm $D_0(Z_k)$, the critical isochore $\Gamma_0(Z_k)$, the phase boundaries $B_0(Z_k)$ are expressed in terms of the critical factor of compressibility of the substance $Z_k = P_k V_k / RT_k$ in the entire fluctuation region near the critical point. By doing so, a phenomenological method has been used for calculating the values of the critical exponents of the fluctuation theory of phase transitions based on the introduction of small parameters into the equations of the fluctuation theory.

It has been shown that, within the limits of the PVT measurement errors, these dependences $D_0(Z_k)$ and $B_0(Z_k)$ on the compressibility factor are linear, and Γ_0 practically does not depend on the compressibility factor Z_k .

The relationship of these amplitudes with the amplitudes a and k of the linear model of the system of parametric scale equations of state of substance near the critical point has been established. It has been shown that the dependences $k(Z_k)$ and $a(Z_k)$ are also linear in the entire fluctuation region near the critical point. The obtained dependences $k(Z_k)$ and $a(Z_k)$ agree with the known relationship between the amplitudes of the critical isotherm $D_0(Z_k)$, critical isochore $\Gamma_0(Z_k)$, phase boundaries $B_0(Z_k)$ Aerospace Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine within the framework of the system of parametric scaling equations.

The relations $a(Z_k)$, $k(Z_k)$ make it possible, on the basis of a linear model of the system of parametric scale equations of state of substance, to determine such important characteristics of the critical fluid as the temperature and field dependences of the correlation length $R_c(T, \mu)$

and the fluctuation part of the thermodynamic potential $\Phi(T,\mu)$ in the entire fluctuation region near the critical point.

Then, based on the form of the fluctuation part of the thermodynamic potential $\Phi(T,\mu) \sim R_c(T,\mu)^{-3}$, the results obtained allow one to calculate the field and temperature dependences of the thermodynamic quantities for a wide class of molecular liquids in the close vicinity of the critical point ($\Delta P < 10^{-3}$, $\Delta \rho < 10^{-2}$, $t < 10^{-4}$), where precision experiments are significantly complicated, and its can also be used when choosing the conditions for the most effective practical application of the unique properties of the critical fluid in the newest technologies.